



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 42 07 059 C 1

21 Aktenzeichen: P 42 07 059.7-45
22 Anmeldetag: 6. 3. 92
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 21. 10. 93

NHL-SCF-27

51 Int. Cl. 5:
C 03 B 5/225
C 03 B 5/16
// C 03 B 5/24

DE 42 07 059 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Schott Glaswerke, 55122 Mainz, DE

74 Vertreter:

Fuchs, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. B.Com.; Luderschmidt,
W., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., 65189 Wiesbaden;
Seids, H., Dipl.-Phys., 6200 Wiesbaden; Mehler, K.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Weiß, C., Dipl.-Ing.Univ.,
Pat.-Anwälte, 65189 Wiesbaden

72 Erfinder:

Baucke, Friedrich G.K., Dr., 6500 Mainz, DE; Pfeiffer,
Thomas, Dr., 6500 Mainz, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

GB 11 28 561
US 37 75 081

DE-B: Glastechnische Fabrikationsfehler, 3.
Aufl., 1980, Springer-Verlag, S. 193-268;
NL-B.: Journal of Non-Crystalline
Solids 84(1986), 174-182;

54 Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen

57 Bei den bekannten mechanischen bzw. chemischen Läuterungsverfahren werden entweder nur ungenügend hohe Grade von Fremdgasfreiheit erreicht oder aber es sind zur Erzielung der gewünschten Fremdgasfreiheitsgrade der Schmelzen umweltgefährdende bzw. nicht umweltfreundliche Substanzen nötig. Das neue Läuterungsverfahren soll es gestatten, oxidische Schmelzen mit hohen Fremdgasfreiheitsgraden herzustellen und gleichzeitig die Verwendung umweltgefährdender Läuterchemikalien zu vermeiden bzw. deren Verwendung deutlich einzuschränken. Dies wird dadurch erreicht, daß das Läutergas elektrochemisch in situ in der oxidischen Schmelze erzeugt wird. Läuterung oxidischer Glasschmelzen.

DE 42 07 059 C 1

Beschreibung

Unter Läuterung versteht man in bezug auf Schmelzen die Entfernung von Gasblasen aus der Schmelze. Um höchste Fremdgas- und Blasenfreiheit zu erzielen, bedarf es der gründlichen Durchmischung und Entgasung des geschmolzenen Gemenges, beispielsweise des Glases.

Das Verhalten von Gasen bzw. Blasen in einer Glasschmelze sowie deren Entfernung ist beispielsweise in "Glastechnische Fabrikationsfehler", herausgegeben von H. Jebesen-Marwedel und R. Brückner, 3. Auflage, 1980, Springer-Verlag, auf den Seiten 195 ff. beschrieben.

Es sind allgemein zwei prinzipiell verschiedene Läuterverfahren bekannt, die sich im wesentlichen durch die Art und Weise der Läutergaserzeugung unterscheiden.

Bei der mechanischen Läuterung werden durch Öffnungen im Boden des Schmelzaggregates Wasserdampf, Sauerstoff, Stickstoff oder einfach Luft eingepreßt. Bei diesem sog. "bubbling"-Verfahren wird dann durch weiteres Erhöhen der Temperatur die Schmelze dünnflüssiger, und die Gasbläschen können leichter an die Oberfläche aufsteigen. Diese Phase des Verfahrens wird auch als "Blankschüren" bezeichnet. Häufig wird beim bubbling-Verfahren die Freiheit von Fremdgasen durch Rührwerke verbessert. Da jedoch die Bläschengröße der eingepreßten Läutergase im allgemeinen zu groß ist und die Gasbläschen zu schnell aufsteigen, können zum Beispiel die für das Schmelzen von optischen Gläsern geforderten extrem hohen Fremdgasfreiheiten selbst durch Rührwerkunterstützung nur sehr schwer erreicht werden.

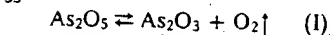
Am häufigsten werden chemische Läuterverfahren angewendet. Ihr Prinzip besteht darin, daß der Schmelze Verbindungen zugesetzt werden, die sich zersetzen und Gase spalten, oder Verbindungen, die bei höheren Temperaturen flüchtig sind, oder Verbindungen, die in einer Gleichgewichtsreaktion bei höheren Temperaturen Gase abgeben.

Zu der ersten Gruppe von Verbindungen gehört beispielsweise Natriumsulfat (Glaubersalz), das bei ca. 1200°C Schwefeldioxid und Sauerstoff abspaltet und als billiger Rohstoff für die Läuterung von Massengläsern bevorzugt wird.

Zu den Verbindungen, die bei hohen Temperaturen aufgrund ihres Dampfdruckes flüchtig sind und dadurch wirken, sind u. a. NaCl oder bestimmte Fluoride zu zählen.

Die letzte Gruppe von Stoffen schließlich umfaßt die sog. Redox-Läutermittel wie beispielsweise Arsenoxid, Antimonoxid oder auch Ceroxid etc. Bei diesem in der Praxis weitaus am häufigsten eingesetzten Verfahren werden als Redox-Läutermittel polyvalente Ionen eingesetzt, die in mindestens zwei Oxidationsstufen auftreten können, welche in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht untereinander stehen, wobei bei hohen Temperaturen ein Gas, meist Sauerstoff, freigesetzt wird.

Das Redox-Gleichgewicht der in der Schmelze gelösten Substanz läßt sich am Beispiel des Arsenoxids durch die Gleichung (I)



darstellen.

Die Gleichgewichtskonstante K zu (I) kann wie in Gleichung (II) formuliert werden:

$$K(T) = \frac{a_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{As}_2\text{O}_5}} \quad (\text{II})$$

In dieser Gleichung bedeuten $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$ und $a_{\text{As}_2\text{O}_5}$ die Aktivitäten des Arsenti- bzw. Arsenpentoxids und p_{O_2} die Fugazität des Sauerstoffs.

Die Gleichgewichtskonstante K ist stark temperaturabhängig, und über die Temperatur und die Aktivität der oxidischen Arsenverbindungen läßt sich eine definierte Sauerstofffugazität p_{O_2} einstellen.

Sowohl bei der mechanischen als auch der chemischen Läuterung kann man im wesentlichen drei Läutereffekte unterscheiden:

- 1) einen primären Läutereffekt durch die spontane Bildung bzw. Einbringung von Gasblasen, bevorzugt Sauerstoffblasen bei der Verwendung von Redox-Läutermitteln, wobei die in der Schmelze gelösten Fremdgasen, beispielsweise CO_2 , N_2 , H_2O , NO , NO_2 und andere, in die Gasblasen eindiffundieren. Die Gasblasen werden dadurch aufgebläht, und die aufgeblähten Gasblasen steigen schneller nach oben, um schließlich die Schmelze zu verlassen;
- 2) einen sekundären Läutereffekt, bei dem der umgekehrte Vorgang wie unter 1) beschrieben stattfindet, nämlich die Diffusion von Gasen, beispielsweise Sauerstoff aus dem Redox-Gleichgewicht, in vorhandene Fremdgasblasen, so daß diese aufgebläht werden und einen erhöhten Auftrieb erhalten; und
- 3) einen sog. Resorptionseffekt, bei dem sich nach 1) oder 2) entstandene, bei einer Temperaturerniedrigung noch in der Schmelze befindliche aufgeblähte Blasen von zum Beispiel Sauerstoff auflösen, beispielsweise beim Redox-Gleichgewicht (I) durch Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Edukts.

Allen chemischen Läuterverfahren ist gemeinsam, daß den Schmelzen Chemikalien zugesetzt werden, die

umweltgefährdend, zumindest jedoch nicht umweltfreundlich sind. Dazu sind beispielsweise die Verdampfungs-
läutermittel, die Fluoride, zu nennen oder auch die als Redox-Läutermittel wirkenden Arsen- oder Antimonoxi-
de. Die Verwendung einiger Substanzen ist bereits jetzt (Fluoride, Arsenoxid) oder in naher Zukunft (Antimon-
oxid) nur noch stark eingeschränkt möglich, bzw. es ist geplant, deren Einsatz vollständig zu verbieten. Alternati-
ve Redox-Läutermittel, beispielsweise Cerioxide, sind relativ teure Ersatzsubstanzen.

Neben der mechanischen und chemischen Läuterung hat es auch schon Versuche gegeben, oxidische Schmel-
zen elektrochemisch zu läutern.

So ist beispielsweise aus der US-A-3 775 081 ein Verfahren zur Läuterung oxidischer Glasschmelzen bekannt,
bei welchem das läuternde Gas in situ in einer elektrochemischen Reaktion in der oxidischen Schmelze erzeugt
wird. Hierzu wurden am Boden eines Schmelzgefäßes geringe Mengen von geschmolzenem Metall benötigt, um
aus Wasserdampf, der in der Glasschmelze vorhanden ist oder in dieselbe eindiffundiert, in einer elektrochemi-
schen Reaktion Wasserstoffgas zu erzeugen, welches als Läutergas zur Läuterung der Schmelze dienen soll.

Das in der US-A-3 775 081 geschilderte Verfahren ist jedoch auf verschiedene Weise mit erheblichen Nach-
teilen verbunden.

So ist das Verfahren auf gasbeheizte Schmelzwannen beschränkt, da nur in mit Gas oder Öl beheizten
Wannen — nicht aber in elektrisch beheizten Schmelzwannen — Wasserdampf in einer solchen Menge zur
Verfügung gestellt werden kann, die zur Erzeugung des Wasserstoffläutergases ausreicht. Dabei ist das Vorhan-
densein einer Wasserdampfquelle — sei es, daß der Wasserdampf aus der Heizstoffverbrennung resultiert oder,
was auch möglich ist, daß er eingeleitet wird — in der zu läuternden Schmelze äußerst nachteilig, da zur
effektiven Läuterung die Schmelze grundsätzlich von Wasserdampf freizuhalten ist, um den "Reboil-Effekt" der
Schmelze zu vermeiden.

Zusätzlich besteht beim Verfahren gemäß der US-A-3 775 081 die Gefahr, daß andere als die gewünschten
Konzentrationen an Metallionen von polyvalenten Metallen im erzeugten Glas erhalten werden. Dies kann die
Folge eines variierenden, im Laufe der Läuterung geringer werdenden Wasserdampfpartialdruckes sein, der zu
einer Verschiebung des Redoxgleichgewichts von polyvalenten Ionen führt, wie etwa zur Reduktion von Fe^{2+} zu
 Fe^{3+} .

Darüber hinaus schränkt das Erfordernis, daß das Metall zur Reduktion des Wasserdampfes beim Verfahren
gemäß der US-A-3 775 081 im geschmolzenen Zustand vorliegen muß, um eine ausreichende Reaktivität des
Metalls zu erreichen, das Verfahren — je nach Glasschmelze — auf Zinn, Blei, Antimon oder Nickel als Metall
ein. Im Umkehrschluß ist dann aber auch nicht jede Glasschmelze auf diese Weise läuterbar. Außerdem wird
aber eine ganze Reihe von Gläsern a priori von der Anwendung des Läuterverfahrens der US-A-3 775 081
ausgeschlossen, da die Gefahr besteht, daß die Glaskomponenten durch das geschmolzene Metall reduziert
werden.

Der größte Nachteil dürfte jedoch in der Verwendung von Wasserstoff als Läutergas liegen. Der gasförmige
Wasserstoff kann beim Verlassen der Schmelze sofort explosionsartig mit Sauerstoff reagieren.

Neben der elektrochemischen Läuterung, bei der Gasblasen in der Glasschmelze zu deren Läuterung erzeugt
werden, ist es weiterhin bekannt, beispielsweise aus der GB-A-1 128 561, daß die Bildung von durch elektroche-
mische Reaktionen entstandenen Gasblasen in bereits geläuterten Glasschmelzen verhindert werden kann.
Hierzu gibt die GB-A-1 128 561 die Lehre, eine Glasschmelze in einer elektrisch leitenden Wanne unter einer
nicht oxidierenden Atmosphäre zu halten, um das erneute Auftreten von Gasblasen nach der Läuterung zu
vermeiden.

Die GB-A-1 128 561 beschreibt zwar ein Prinzip, nach welchem die Entstehung von Gasbläschen in der
Schmelze erklärbar erscheint, die Schlußfolgerungen hinsichtlich der Läuterung sind jedoch falsch oder fehlen
ganz. In der GB-A-1 128 561 wird eine sog. Thermozelle Platin/Glas(T_1) — Glas(T_2)/Platin beschrieben, deren
Kurzschluß zur Sauerstoffblasenbildung beim "Reboil-Effekt" führt. Dabei kann es jedoch entgegen dem ange-
gebenen Prinzip, nicht nur bei der Elektrode von höherer Temperatur, sondern auch an der Elektrode von
tieferer Temperatur zur Sauerstoffbildung kommen (Baucke, Mücke in Journal of Non-Crystalline Solids, 84
[1986], Seiten 174 ff.). Darüber hinaus ist das angegebene Prinzip mit einem weiteren Fehler behaftet. Dieser
besteht darin, daß das Entstehen von Sauerstoff an der Elektrode höherer Temperatur noch nicht zu einer für die
Läuterung verwendbaren Blasenbildung führt, sondern nur zu einer Sauerstoffbildung. Um für die Läuterung
verwendbare Blasen aus Sauerstoff zu bilden, muß die höhere Temperatur nämlich in der Nähe der Reboil-Tem-
peratur liegen.

Darüber hinaus ist dem gesamten Stand der Technik, der sich mit elektrochemischen Läuterverfahren befaßt,
kein Hinweis entnehmbar, wie die Kinetik der Läuterreaktion zu steuern ist, noch wie die Thermodynamik der
Läuterreaktion beherrschbar und gezielt einsetzbar wird. Mit anderen Worten, es wird kein Weg gezeigt, wie die
Blasenzahl und die Größe der Läutergasblasen eingestellt werden könnte.

Gegenüber dem dargelegten Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur
Läuterung oxidischer Schmelzen zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, Schmelzen mit hoher Freiheit von
Fremdgasen zu erhalten und gleichzeitig auf die Verwendung umweltgefährdender Läuterchemikalien zu ver-
zichten, zumindest jedoch deren Verwendung deutlich einzuschränken. Gleichzeitig soll das neue Verfahren
einfach und billig durchführbar sein. Insbesondere sollen die Nachteile des elektrochemischen Läuterverfahrens
mit in situ erzeugtem Wasserstoff vermieden werden, wobei ein elektrochemisches Läuterverfahren angegeben
werden soll, mit dem sowohl die Kinetik als auch die Thermodynamik der Läutergasentstehung steuerbar ist.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, daß ein Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen
bereitgestellt wird, bei dem das Läutergas in situ in der oxidischen Schmelze elektrochemisch erzeugt wird,
wobei das Verfahren sich dadurch kennzeichnet, daß Sauerstoff als Läutergas elektrolytisch erzeugt wird.

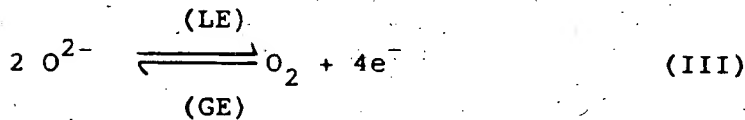
Vorteilhafte Verfahrensmodifikationen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

Die Vorteile eines elektrochemischen Läuterverfahrens bestehen im wesentlichen darin, daß im Gegensatz

zur mechanischen Läuterung die Schmelzaggregate nicht besonders auf das Einpressen von Gasen vorbereitet sein müssen und daß die Blasengröße des Läutergases leicht einstellbar ist. Im Gegensatz zur chemischen Läutermethode, insbesondere der Redox-Läutermethode, die sich bislang in der Praxis durchgesetzt hatte, kann auf die Verwendung von giftigen oder teuren Redox-Chemikalien verzichtet werden, bzw. deren Menge kann deutlich reduziert werden.

Beim erfindungsgemäßen Läuterverfahren für oxidische Schmelzen, insbesondere Glasschmelzen, werden zumindest zwei Elektroden bereitgestellt, die beide zumindest teilweise mit der oxidischen Schmelze in Berührung sind, zum Beispiel in die oxidische Schmelze eintauchen, und die über eine Spannungsquelle miteinander geschaltet sind, so daß bei einer angelegten Spannung an einer der beiden Elektroden Läutergas in Form von Bläschen entsteht, so daß gasförmige Fremdstoffe, die in der Schmelze eingeschlossen sind, nach dem oben beschriebenen primären und/oder sekundären Läuereffekt aus der Schmelze entfernt werden.

Die zur Bewirkung des primären und sekundären Läuereffekts benötigten Gasblasen werden also durch eine Elektrolyse der oxidischen Schmelze an einer Läuerelektrode entwickelt. Dabei entsteht gemäß Gleichung (III) in einer elektrochemischen Reaktion Sauerstoff.



In der Gleichung (III) steht (LE) für Läuerelektrode und (GE) für Gegenelektrode. Da es sich bei dem Prozeß gemäß Gleichung (III) um eine Reaktion handelt, bei der kathodische und anodische Reaktion eine gleiche Stromstärke aufweisen, ist die Gegenelektrode (GE) bevorzugt an einer Stelle in der Schmelze angebracht, die die Gegenwart des Sauerstoffs elementar gasförmig oder elementar gelöst ermöglicht. Bei oxidischen Schmelzen ist dies bevorzugt in der Nähe der Schmelzoberfläche, die in Kontakt mit der Atmosphäre oberhalb der Schmelze ist, wobei in der Atmosphäre oberhalb der Schmelze für einen ausreichenden Sauerstoffgehalt gesorgt sein sollte.

In diesem Zusammenhang sollte festgestellt sein, daß für das bisher beschriebene elektrochemische Läuterverfahren bevorzugt Sauerstoff in Frage kommt, da sowohl die Schmelzen als auch die Atmosphäre oberhalb der Schmelze im Schmelzaggregat über genügend hohe Aktivitäten bzw. Konzentrationen an O^{2-} -Ionen bzw. gelöstem oder gasförmigem molekularem Sauerstoff verfügen. Es ist aber genauso gut die Verwendung anderer Gase möglich, es muß nur eine genügend hohe Aktivität von Ionen dieses Gases in der Schmelze vorhanden sein, und die Atmosphäre außerhalb der Schmelze muß eine ausreichende Konzentration an diesem gasförmigen Stoff aufweisen. Trotzdem soll im folgenden unter Läutergas in der Regel Sauerstoff verstanden werden.

Die Läuerelektrode ist nun bevorzugt ganz innerhalb der oxidischen Schmelze angeordnet, während die Gegenelektrode, wie bereits ausgeführt, teilweise in die oxidische Schmelze eintaucht und teilweise mit der Atmosphäre oberhalb der oxidischen Schmelze in Berührung ist oder aber in der Schmelze, aber nahe der Schmelzoberfläche angeordnet ist.

Um die an der Läuerelektrode entwickelten Sauerstoffbläschen für die Diffusion der Fremdgase in die O_2 -Bläschen und für die Diffusion für die Fremdgase möglichst lange in Kontakt mit der Schmelze und den Fremdgasen zu halten, ist es zweckmäßig, die Läuerelektrode möglichst am Boden des Schmelzaggregats, beispielsweise am Wannenboden, anzuordnen. Es ist unter anderem auch denkbar, die Läuerelektrode als integralen Bestandteil des Wannenbodens auszuführen oder den Wannenboden selbst als Läuerelektrode auszubilden.

Die Anordnung der Gegenelektrode ist auch in einem separaten Schmelzaggregat möglich. Es ist zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens lediglich erforderlich, daß die Gegenelektrode mit der Läuerelektrode in leitender Verbindung steht. Dies geschieht beispielsweise über Anschlüsse, geeignete Verbindungsdrähte oder Leitungen. Selbstverständlich ist es in einem solchen Falle auch erforderlich, daß die Schmelze im separaten Schmelzaggregat mit der zu läuternden Schmelze ebenfalls in Verbindung steht, beispielsweise über einen Kanal etc. Über solch eine Anordnung ist allerdings eine vorteilhafte Thermostatisierung und auch eine Kontrolle der Atmosphäre bzw. eine verbesserte Konditionierung der Gegenelektrode möglich.

Um die Reaktion gemäß Gleichung (III) hervorzurufen, ist es nötig, eine Spannung an die leitend miteinander verbundenen Elektroden anzulegen. Falls eine Gleichspannung angelegt wird, ist die Läuerelektrode die Anode, also mit dem Pluspol zu verbinden und die Gegenelektrode die Kathode, also als Minuspol zu schalten. Beim Einschalten der Gleichspannung U von geeigneter Größe entwickeln sich gemäß der Reaktion gemäß Gleichung (III) an der Läuerelektrode Sauerstoffbläschen, deren Größe von der angelegten Spannung abhängt. Es ist somit durchaus möglich, kleinste Mikrobiasen bis hin zu großen Blasen zu erzeugen, je nach Zustand und Erfordernissen der Schmelze, die es zu läutern gilt.

Es hat sich jedoch überraschenderweise herausgestellt, daß zur Läuterung auch eine Wechselspannung verwendet werden kann. In diesem Falle kann man nicht mehr von Anode oder Kathode sprechen; vielmehr ist die Läuerelektrode jetzt diejenige, an der die größere Stromdichte herrscht. Unter der Stromdichte versteht man im allgemeinen den Strom pro Flächeneinheit. Sie ist ein Maß für die Rate, mit der Ionen an Elektroden entladen werden können. Die Läuerelektrode muß also beim Anlegen einer Wechselspannung eine kleinere Fläche aufweisen als die Gegenelektrode, es sei denn, daß andere die Stromdichte beeinflussende Parameter überwiegen oder gar ausschlaggebend sind.

Als Spannungen kommen neben Gleichspannung und Wechselspannung auch deren Überlagerungen in

Frage, ja Wechselspannung oder Überlappung von Gleich- und Wechselspannung sind sogar von Vorteil, weil sie einen höheren Schutz vor unerwünschten kathodischen Funktionen bieten. Bevorzugt ist die Spannung regelbar, beispielsweise über einen Widerstand.

In allen Fällen jedoch sind über bestimmte Parameter die Menge und die Blasengröße des an der Läuterelektrode entwickelten Sauerstoffs regelbar und einstellbar. Die Sauerstoffentwicklung hängt unter anderem von der Art der angelegten Spannung, der Größe bzw. Frequenz der Spannung, der Stromdichte, von der Temperatur und der Zusammensetzung der Schmelze etc. ab. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren sind jedoch alle speziellen Systeme vom Fachmann in wenigen Versuchen optimierbar.

Des weiteren kann das elektrochemische Läuterverfahren im Sinne der Erfindung auch elektronisch geregelt und insbesondere rechnergeregelt sein. Unter Berücksichtigung von bestimmten Eingangswerten, zu denen zum Beispiel Schmelzzusammensetzung, Temperatur der Schmelze oder auch Fremdgasgehalt der Schmelze gehören können, lassen sich die vorerwähnten Parameter wie Spannung und Stromdichte optimal regeln.

Es ist im allgemeinen auf jeden Fall darauf zu achten, daß die Gegenelektrode mit ausreichenden Sauerstoffmengen in Berührung kommen kann. Falls nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht, wird die Schmelze elektrolysiert, und es wird beispielsweise Silizium, oder es werden andere Komponenten der Schmelze auf den Elektroden abgeschieden, was zu deren Unwirksamkeit oder Zerstörung führen kann. Wenn jedoch alle Parameter aufeinander abgestimmt werden, so gestattet die elektrochemische Läuterung sozusagen ein elektrochemisches Pumpen von Sauerstoff der Atmosphäre oder von gelöstem Sauerstoff an der Gegenelektrode zu Sauerstoff in Blasenform an der Läuterelektrode.

Die speziellen Ausführungsformen der Elektroden, die verwendet werden können, sind dem Fachmann üblicherweise bekannt. Als Materialien haben sich alle Stoffe bewährt, die möglichst inert gegenüber aggressiven Medien und hohen Temperaturen sind. Unter anderem sind dies Edelmetalle wie Platin, Edelmetalllegierungen wie Platin-Rhodium oder Platin-Iridium, leitfähige Keramiken (nicht ionisch, sondern elektronen- oder lochleitend), SnO_2 -Keramiken, beispielsweise in rohrförmiger Anordnung.

Mittels des erfindungsgemäßen elektrochemischen Läuterverfahrens kann man eine sehr hohe Fremdgasfreiheit der Schmelze erzeugen, die für die meisten Zwecke ausreichend ist. Falls es erforderlich ist, die Freiheit der Schmelze von Fremdgasen weiter zu steigern, ist es bevorzugt, der Schmelze etwa 1/10 der Menge eines Redox-Läutermittels zuzusetzen, wobei die Mengenangabe sich auf die üblicherweise zur Läuterung der Schmelze ohne elektrochemische Läuterung zugesetzte Menge des Redox-Läutermittels bezieht. Dadurch gelingt auch die Resorption der letzten Läutergasreste bzw. Restläuterblasen. Selbstverständlich sind auch Kombinationen des erfindungsgemäßen elektrochemischen Läuterverfahrens mit anderen bekannten Läuterverfahren möglich.

Eine Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im folgenden in der Figur erläutert.

Die Figur zeigt eine schematische Darstellung einer Schmelze 10 in einem Schmelzaggregat 20, beispielsweise einer Wanne, die nur angedeutet ist. Die eine Elektrode, die Läuterelektrode 30, ist in der Schmelze am Boden der Wanne 20 angeordnet, wohingegen die zweite Elektrode, die Gegenelektrode 40, sich in der Nähe der Schmelzoberfläche befindet. Gegenelektrode 40 und Läuterelektrode 30 sind über eine Leitung 50, eine Spannungsquelle 60 und einen regelbaren Widerstand 70 miteinander verbunden. Beim Anlegen einer Spannung und Regeln der Spannung bzw. Frequenz entstehen an der Läuterelektrode mit der kleineren Fläche Gasblasen in gewünschter Ausbeute und Größe, so daß eine Läuterung der Schmelze erreicht wird. An der Gegenelektrode 40 wird molekularer gelöster oder freier Sauerstoff gemäß der Rückreaktion aus Gleichung (III) zu O^{2-} -Ionen umgewandelt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand zweier beispielhafter Ausführungsformen noch näher erläutert:

Beispiel A

In einem Pt/10-Rh-Tiegel als Behälter, der einen Inhalt von 2 l aufwies und induktiv mit 10 kHz beheizbar war, wurde ein Glas aus dem Natrium-Calcium-Silikat-System erschmolzen, das etwa eine bei Fenstergläsern übliche Zusammensetzung aufwies.

Die Glaszusammensetzung enthielt Spuren von Läutermitteln und war nicht ausgeläutert, so daß sie Restgehalte von CO_2 , N_2 und H_2O aufwies. Die Temperatur der Schmelze betrug etwa 1300°C . Als Läuterelektrode diente ein im Tiegel in der Glasschmelze befindliches Netz aus Pt/10 Rh, das eine Läuterelektrodenfläche von ca. 20 cm^2 aufwies. Als Gesamtelektrode diente eine relativ große Pt/10-Rh-Fläche in der Nähe der Schmelzoberfläche im Tiegel.

Die Läuterelektrode wurde anodisch geschaltet, während die Gegenelektrode kathodisch geschaltet wurde. An die Elektroden wurde als Betriebsspannung eine Gleichspannung von 150 mV angelegt, wobei der Strom an der Läuterelektrode 150 mA war. Beim Anlegen der Spannung entstanden an der Läuterelektrode Sauerstoffblasen, die bei der Ablösung von der Elektrode eine durchschnittliche Größe von ca. 0,05 mm aufwiesen. Die Entstehung der Sauerstoffblasen wurde optisch mittels Fernsehkamera und Bildschirm beobachtet. Bei den genannten Läuterbedingungen entstanden etwa 2 Blasen pro Sekunde, wobei die Blasen während des Auftriebs in der Schmelze wuchsen, d. h. wobei sich ihr Volumen vergrößerte. Die Auftriebszeit in der Schmelze für eine Blase betrug etwa 2 Stunden. Die Analyse der Blasen nach dem Aufsteigen ergab zu Beginn der elektrolytischen Läuterung einen Gehalt je Blase von maximal 50% CO_2 und 30% N_2 , wobei diese Anteile im Laufe der fortschreitenden Läuterung der Glasschmelze abnahmen.

Bei diesem im Labormaßstab durchgeführten Versuch konnte somit gezeigt werden, daß Glasschmelzen mittels einer Gleichspannung elektrochemisch geläutert werden können. Beim Tiegelversuch handelte es sich zwar um eine ruhende Schmelze, im Gegensatz zu den großtechnisch vorliegenden strömenden Schmelzen, aber

die Ergebnisse sind vom Fachmann auf die Bedingungen von strömenden Schmelzen übertragbar, bei denen ein Teil des an der Elektrode entwickelten Sauerstoffs abgeführt wird, ohne sich an der Blasenbildung zu beteiligen.

Beispiel B

In einem zum Beispiel A analogen Aufbau der Apparatur wurde eine zum Beispiel A gleiche Glasschmelze geläutert, indem als Betriebsspannung eine Wechselspannung von 1 V an die Elektroden angelegt wurde. Im Wechselstromfall entsteht dann eine Gleichspannung von 100 mV. An der Läuterelektrode betrug schließlich der Wechselstrom 20 A, wobei ein Gleichstrom von +200 mA entstand.

Bis auf die Unterschiede in den Zahlenwerten von Spannung und Strom waren die Läutergebnisse identisch.

Bezugszeichenliste

- 10 Schmelze
- 15 20 Schmelzaggregat
- 30 Läuterelektrode
- 40 Gegenelektrode
- 50 Leitungsverbindung
- 60 Spannungsquelle
- 20 70 Widerstand

Patentansprüche

1. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen, bei dem das läuternde Gas elektrochemisch in situ in der oxidischen Schmelze erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff als Läutergas elektrolytisch erzeugt wird.
2. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest zwei Elektroden, nämlich eine Läuterelektrode und eine Gegenelektrode, die beide zumindest teilweise mit der oxidischen Schmelze in Berührung sind, bereitgestellt werden, eine elektrische Spannung an die beiden Elektroden angelegt wird und Sauerstoff an einer der beiden Elektroden als Läutergas zur Entfernung von Fremdgasen aus der oxidischen Schmelze entwickelt wird.
3. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Läuterelektrode vollständig innerhalb der oxidischen Schmelze angeordnet wird, während die Gegenelektrode so angeordnet wird, daß sie teilweise in die oxidische Schmelze eintaucht und teilweise mit der Atmosphäre oberhalb der oxidischen Schicht in Berührung ist.
4. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Schmelze in einem Schmelzaggregat, bevorzugt in einer Wanne, geschmolzen wird und die Läuterelektrode am Boden des Schmelzaggregates angeordnet wird.
5. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gleichspannung an die Elektroden angelegt wird, wobei die Läuterelektrode mit dem Pluspol und die Gegenelektrode mit dem Minuspol der Spannungsquelle in Verbindung ist.
6. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Wechselspannung an die Elektroden angelegt wird, wobei die Elektroden unterschiedliche Flächen aufweisen.
7. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte an der Läuterelektrode größer ist als an der Gegenelektrode.
8. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Wechselspannung eine Gleichspannung überlagert wird.
9. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die an die beiden Elektroden angelegte Spannung regelbar ist.
10. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung elektrisch oder mit einem Widerstand geregelt wird, wodurch die Größe der entwickelten Sauerstoffblasen einstellbar ist.
11. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen gemäß einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Atmosphäre oberhalb der oxidischen Schmelze, mit der die Gegenelektrode in Berührung ist, genügend Sauerstoff enthält, um eine elektrolytische Zersetzung der oxidischen Schmelze beim Anlegen der Spannung zu verhindern.
12. Verfahren zur Läuterung oxidischer Schmelzen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze ein Redox-Läutermittel zur Resorption von Restläuterblasen zugesetzt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

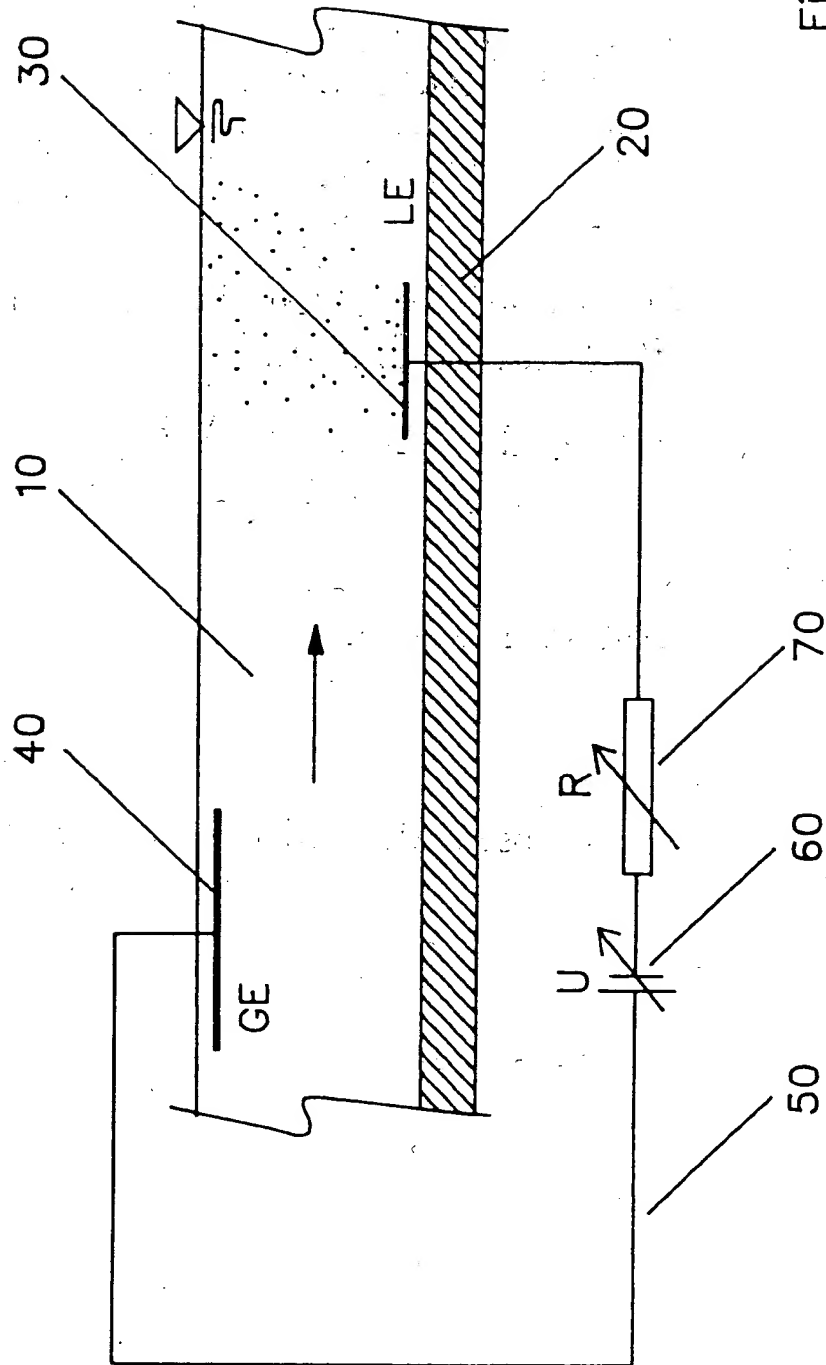


Fig. 1